

542,718

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 8 月 26 日 (26.08.2004)

PCT

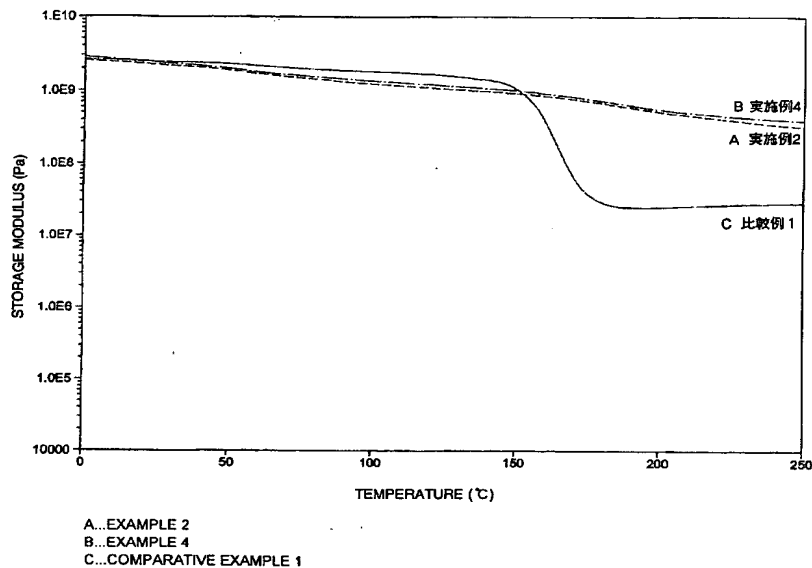
(10) 国際公開番号
WO 2004/072150 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 77/14, C08L 83/06, C08G 59/02, C08L 63/00 [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001395 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 10 日 (10.02.2004) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 幸治 (NAKAYAMA, Koji) [JP/JP]; 〒3380832 埼玉県さいたま市桜区西堀8-17-8-205 Saitama (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-033244 2003 年 2 月 12 日 (12.02.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA)

[続葉有]

(54) Title: SILICON COMPOUND CONTAINING EPOXY GROUP AND THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: エポキシ基含有ケイ素化合物及び熱硬化性樹脂組成物



(57) Abstract: A silicon compound containing an epoxy group which is obtainable by subjecting at least one alkoxy silicon compound containing an epoxy group represented by a general formula (1a): $R_{1a}Si(OR_2)_3$, wherein R_{1a} represents a substituent having an epoxy group and R_2 represents an alkyl group having four or less carbon atoms, by itself, or said compound and at least one substituted alkoxy silicon compound represented by a general formula (1b): $R_{1b}Si(OR_3)_3$, wherein R_{1b} represents an alkyl group having ten or less carbon atoms, an aryl group or an unsaturated aliphatic residue, and R_3 represents an alkyl group having four or less carbon atoms, to a condensation reaction in the presence of a basic catalyst.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも一種の一般式 (1a); $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中 R_{1a} は、エポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物をそれ自身で、また、該化合物と少なくとも一種の一般式 (1b); $R_{1b}Si(OR_3)_3$ (式中 R_{1b} は炭素数 10 以下のアルキル基、アリール基又は不飽和脂肪族残基を示し、 R_3 は炭素

[続葉有]

WO 2004/072150 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

エポキシ基含有ケイ素化合物及び熱硬化性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、新規なエポキシ基含有ケイ素化合物、及び各種電気・電子部品絶縁材料、積層板（プリント配線板）やFRP（繊維強化プラスチック）を始めとする各種複合材料、接着剤、塗料等に用いられる耐熱性に優れた硬化物を与える、上記の新規なエポキシ基含有ケイ素化合物を含む熱硬化性樹脂組成物に関する。

10 背景技術

エポキシ樹脂は、耐熱性、電気特性、力学特性等に優れるため、各種の電気・電子部品、構造用材料、接着剤、塗料等の分野で幅広く用いられている。また、近年の電気・電子分野の発展に伴い、エポキシ樹脂に対する要求も高度なものとなり、特に耐熱性の向上が求められるようになってきた。

- 15 エポキシ樹脂の耐熱性を向上させる手法としては、エポキシ樹脂中の官能基密度を上げることにより硬化物の架橋密度を高める方法や、樹脂骨格中に剛直な骨格を導入するといった、エポキシ樹脂自体の構造改良や、ガラス繊維、シリカ粒子やマイカ等のフィラーを充填する方法がある。しかし、このようなエポキシ樹脂自体の構造改良やフィラー等の添加による手法では十分な改善効果が得られて
20 いなかった。

- エポキシ樹脂自体の構造改良やフィラー等の添加以外の耐熱性向上方法は、例えば特開2001-59013号公報に開示されている。そこでは、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と加水分解性アルコキシシランを脱アルコール反応させて得られるアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂を使用する方法が提案されて
25 いる。しかし、この方法によっては、副生物として生成するアルコール及び水のため硬化物にボイド等の欠陥が生じやすいという問題が指摘されている。

また、特開平10-324749号公報には、上記アルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂と同様に分子中にケイ素とエポキシ基を持った化合物として、エポキシ基を有するポリオルガノシロキサン及びその製造方法が提案されている。

しかし、ここでは安定性向上のため主鎖末端の水酸基及び／又はアルコキシ基をエンドキャップする工程が必要である。さらには、目的物を得るため、あらかじめメルカプト基を導入し、これとエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物をラジカル開始剤存在下でマイケル付加反応させるという多段階の工程が必要であり効率的ではない。また得られたエポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの耐熱性には言及されていない。

発明の開示

従って、本発明の目的の一つは、従来の耐熱性向上手法に依ることなく耐熱性に優れた硬化物を与える熱硬化性樹脂組成物を提供することである。

- 10 本発明の他の目的は、そのような組成物の一成分となりうる新規かつ安定なエポキシ基含有ケイ素化合物を提供することである。

本発明のさらなる他の目的は、そのようなエポキシ基含有ケイ素化合物を効率的に製造する方法を提供することである。

- 15 本発明者らは上記の従来技術からの課題を解決すべく、鋭意研究を行った結果本発明をなすに至った。すなわち本発明は以下の構成に関する。

(1) 少なくとも一種の一般式 (1 a) ; $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中 R_{1a} はエポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物をそれ自身で、塩基性触媒の存在下に縮合させて得られる、エポキシ基含有ケイ素化合物。

- 20 (2) 少なくとも一種の一般式 (1 a) ; $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中 R_{1a} は、エポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物と、少なくとも一種の一般式 (1 b) ; $R_{1b}Si(OR_3)_3$ (式中 R_{1b} は炭素数 10 以下のアルキル基、アリール基又は不飽和脂肪族残基を示し、 R_3 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表される置換アルコキシケイ素化合物とを、塩基性触媒の存在下に縮合させて得られる、エポキシ基含有ケイ素化合物。

25 (3) 前記少なくとも一種の一般式 (1 a) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1a} が、グリシドキシ (C1~C3) アルキル基又はオキシラン基を持った炭素数 5~8 のシクロアルキル基で置換された

アルキル基である、上記（１）又は（２）項に記載のエポキシ基含有ケイ素化合物。

（４） 前記少なくとも一種の一般式（１ｂ）で表される置換アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1b} が、炭素数６以下のアルキル基又はアリール基である、上記（２）項に記載のエポキシ基含有ケイ素化合物。

（５） 前記少なくとも一種の一般式（１ａ）で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1a} が、グリシドキシ（Ｃ１～Ｃ３）アルキル基又はオキシラン基を持った炭素数５～８のシクロアルキル基で置換されたアルキル基であり、かつ前記少なくとも一種の一般式（１ｂ）で表される置換アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1b} が、炭素数６以下のアルキル基又はアリール基である、上記（２）項に記載のエポキシ基含有ケイ素化合物。

（６） ｉ）上記（１）～（５）項のいずれか１項に記載のエポキシ基含有ケイ素化合物、及び ｉ ｉ）硬化剤を含有する、熱硬化性樹脂組成物。

（７） 上記 ｉ）以外のエポキシ樹脂を更に含有する、上記（６）項記載の熱硬化性樹脂組成物。

（８） 硬化促進剤及び／又は有機溶剤を更に含有する、上記（６）又は（７）項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

（９） 上記（６）～（８）項のいずれか１項に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

（１０） エポキシ基含有ケイ素化合物の製造方法であって、

少なくとも一種の一般式（１ａ）； $R_{1a}Si(OR_2)_3$ （式中 R_{1a} は、エポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数４以下のアルキル基を示す）で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物をそれ自身で、塩基性触媒の存在下に縮合させることを含む、上記方法。

（１１） エポキシ基含有ケイ素化合物の製造方法であって、

少なくとも一種の一般式（１ａ）； $R_{1a}Si(OR_2)_3$ （式中 R_{1a} はエポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数４以下のアルキル基を示す）で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物と、少なくとも一種の一般式（１ｂ）； $R_{1b}Si(OR_3)_3$ （式中 R_{1b} は、炭素数１０以下のアルキル基、ア

リール基又は不飽和脂肪族残基を示し、 R_3 は炭素数4以下のアルキル基を示す)で表される置換アルコキシケイ素化合物とを、塩基性触媒の存在下に縮合させることを含む、上記方法。

(12) 前記少なくとも一種の一般式(1a)で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1a} が、グリシドキシ(C1~C3)アルキル基又はオキシラン基を持った炭素数5~8のシクロアルキル基で置換されたアルキル基である、上記(10)又は(11)項に記載の方法。

(13) 前記少なくとも一種の一般式(1b)で表される置換アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1b} が、炭素数6以下のアルキル基又はアリール基である、上記(11)項記載の方法。

(14) 前記少なくとも一種の一般式(1a)で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1a} が、グリシドキシ(C1~C3)アルキル基又はオキシラン基を持った炭素数5~8のシクロアルキル基で置換されたアルキル基であり、かつ前記少なくとも一種の一般式(1b)で表される置換アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1b} が、炭素数6以下のアルキル基又はアリール基である、上記(11)項記載の方法。

図面の簡単な説明

図1は、実施例2、4及び比較例1で得られた硬化物の耐熱性評価結果を表す図である。この中の縦軸は動的貯蔵弾性率、横軸は温度をそれぞれ示す。

図2は、実施例6、8及び比較例1で得られた硬化物の耐熱性評価結果を表す図である。この中の縦軸は動的貯蔵弾性率、横軸は温度をそれぞれ示す。

図3は、実施例10、12及び比較例1で得られた硬化物の耐熱性評価結果を表す図である。この中の縦軸は動的貯蔵弾性率、横軸は温度をそれぞれ示す。

図4は、実施例14、16及び比較例1で得られた硬化物の耐熱性評価結果を表す図である。この中の縦軸は動的貯蔵弾性率、横軸は温度をそれぞれ示す。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態につき説明するが、以下において、「部」及び「%」は特に断りがない限り重量基準である。

上述したように、本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物は、少なくとも一種の

一般式 (1 a) ; $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中 R_{1a} は、エポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物をそれ自身で、塩基性触媒の存在下に縮合させることによって、あるいは、少なくとも一種の一般式 (1 a) ;

- 5 $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中 R_{1a} は、エポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物と、少なくとも一種の一般式 (1 b) ; $R_{1b}Si(OR_3)_3$ (式中 R_{1b} は、炭素数 10 以下のアルキル基、アリアル基又は不飽和脂肪族残基を示し、 R_3 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表される置換アルコキシケイ素化合物とを、塩基性触媒の存在下に縮合させて得られる。ここで、「少なくとも一種の一般式 (1 a) ~ で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物」及び「少なくとも一種の一般式 (1 b) ~ で表される置換アルコキシケイ素化合物」とは、これらの式で表される化合物の一種のみを用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよいことを意味する。また、一般式 (1 a) の化合物の縮合
- 10 に関する「それ自身で」とは、一般式 (1 b) の化合物との組み合わせることなく、一般式 (1 a) のある一種の化合物の同一分子間で、あるいは一般式 (1 a) の二種以上の化合物の異種分子間で縮合させることを意味する。

- 本発明で使用する式 (1 a) のエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物中のエポキシ基含有基 R_{1a} としては、エポキシ基を有する置換基であれば特に制限は
- 20 ないが、 β -グリシドキシエチル、 γ -グリシドキシプロピル、 γ -グリシドキシブチル等の炭素数 4 以下のオキシグリシジル基が結合したグリシドキシアルキル基；グリシジル； β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル、 β -(3, 4-エポキシシクロヘプチル)エチル、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル、 β -(3, 4-
- 25 -エポキシシクロヘキシル)ブチル、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ペンチル等のオキシラン基を持った炭素数 5~8 のシクロアルキル基で置換されたアルキル基等が挙げられる。とりわけ、炭素数 1~3 のアルキル基にオキシグリシジル基が結合したグリシドキシアルキル基、オキシラン基を持った炭素数 5~8 のシクロアルキル基で置換された炭素数 3 以下のアルキル基、例えば、 β -

グリシドキシエチル、 γ -グリシドキシプロピル、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル等が好ましい。

また、式(1a)のエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物中の R_2 の例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、
5 tert-ブチル等の炭素数4以下のアルキル基が挙げられる。 R_2 は、相溶性、反応性、反応収率等の反応条件の観点から、メチル又はエチルであることが最も好ましい。

これらの置換基 R_{1a} 及び R_2 を有する式(1a)の化合物として用いることのできる化合物の好ましい具体例としては、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロ
10 ピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

本発明で使用する式(1b)の置換アルコキシケイ素化合物中の R_{1b} の例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オ
15 クチル、ノニル、デカニル等の炭素数10以下のアルキル基、アリール基、又はメタクリロイル基、アクリロイル基等の不飽和脂肪族残基が挙げられる。 R_{1b} は、好ましくは炭素数6以下のアルキル基又はアリール基である。

また、式(1b)の置換アルコキシケイ素化合物中の R_3 の例としては、メ
20 ル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、tert-ブチル等の炭素数4以下のアルキル基が挙げられる。 R_3 は、相溶性、反応性、反応収率等の反応条件の観点から、メチル又はエチルであることが最も好ましい。

これらの置換基 R_{1b} 及び R_3 を有する式(1b)の化合物として用いることのできる化合物の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチル
25 トリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラ

ン等のアルキルトリアルコキシシラン類；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアリールトリアルコキシシラン類等が挙げられる。

式（1 b）の化合物において、 R_{1b} として（あるいは R_{1b} と R_3 の組み合わせとして）前記したような好ましい置換基を有する化合物を使用すると、後述する本発明の熱硬化性組成物中での他の成分との相溶性、組成物の硬化物の物性の点で改善が見られる。

本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物を得るために、式（1 a）のエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物及び式（1 b）の置換アルコキシケイ素化合物を併用する場合においては、所望する硬化物の物性に応じて式（1 b）の化合物の使用割合を適宜決定することができる。即ち、式（1 b）の化合物は、式（1 a）の化合物と式（1 b）の化合物の合計モルに対して、通常95モル%以下、好ましくは90モル%以下で使用可能である。式（1 b）の化合物の使用割合が大きくなると、硬化物の耐熱性が低下する傾向にある。そのため、耐熱性の高い硬化物が望ましい場合、式（1 b）の化合物は、式（1 a）の化合物と式（1 b）の化合物の合計モルに対して、75モル%以下、好ましくは70～5モル%程度使用する。しかし一方で、式（1 b）の化合物の使用割合が大きくなると、硬化物のタック性（ベタツキ度合）に改善が見られるという利点もある。また、その場合屈折率が高くなり、所望の程度屈折率が異なる硬化物が設計可能であるため、例えば光導波路等に利用可能である。

本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物を得るための縮合反応においては、式（1 a）のエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物を必須成分とし、式（1 a）の化合物（一種又は複数種）をそれ自身で、または必要に応じ、式（1 a）の化合物（一種又は複数種）と式（1 b）の置換アルコキシケイ素化合物（一種又は複数種）とを塩基性触媒存在下、縮合させることにより得ることができる。また、縮合を促進するため、必要に応じ水を添加することができる。水の添加量は、反応混合物全体のアルコキシ基1モルに対し通常0.05～1.5モル、好ましくは0.07～1.2モルである。なお、本発明においては、式（1 a）の化合物（一種又は複数種）をそれ自身で縮合させるのがより好ましい。

上記縮合反応に使用する触媒は塩基性であれば特に限定されないが、水酸化ナ

- トリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムのようなアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩等の無機塩基、アンモニア、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、*n*-ブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、
- 5 トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド等の有機塩基を使用することができる。これらの中でも、特に生成物からの触媒除去が容易である点で無機塩基又はアンモニアが好ましい。触媒の添加量は、式(1a)のエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物と式(1b)の置換アルコキシケイ素化合物の合計重量に対し、通常 $5 \times 10^{-4} \sim 7.5\%$ 、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 5\%$ とすることができる。触媒としてアルカリ金属水酸化物、またはアルカリ金属炭酸塩を使用した場合、 $0.01 \sim 0.1\%$ 程度が好ましい。
- 10

- 上記縮合反応は、無溶剤または溶剤中で行うことができる。溶剤としては、式(1a)のエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物及び式(1b)の置換アルコキシケイ素化合物を溶解する溶剤であれば特に制限はない。このような溶剤とし
- 15 ては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのような非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素等が例示できる。その中でも、非プロトン性極性溶媒が好ましい。溶剤の使用量は、反応が円滑に進行する範囲であれば特に制限はないが、多すぎると除去に時間がかかり作業効率が悪くなる
- 20 ため、式(1a)と式(1b)の化合物の合計重量100部に対して、通常80～150部程度使用する。

- 反応は、式(1a)の化合物並びに必要により式(1b)の化合物及び溶剤を混合し、 $40 \sim 140^\circ\text{C}$ まで加熱した後、塩基性触媒を添加することによって行われる。なお、塩基性触媒は加熱前に全量添加してもよい。また、塩基性触媒は、
- 25 固体または $0.05 \sim 0.3\%$ 程度の水溶液として添加することができるが、反応の過度な進行を避けるため水溶液を徐々に滴下するほうが好ましい。滴下終了後、反応により生成するアルコール類を除去しながら $40 \sim 140^\circ\text{C}$ で1～12時間反応を続ける。なお、アルコール類を除去しなくても反応を続けることは可能である。反応終了後、生成物の洗浄液が中性になるまで水洗する。なお、溶剤

を使用した場合、水洗後に減圧下で除去する。

このようにして得られる本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物の分子量は、重量平均分子量で400～50000のものが好ましく、750～30000のものがより好ましく、1200～10000のものが更に好ましく、2000～7000程度のものが特に好ましい。重量平均分子量で400未満の場合、耐熱性向上効果に乏しい。一方、50000より大きい場合、熱硬化性組成物にしたときに他の成分に対する相溶性の低下、粘度の上昇といった組成物としての物性の低下を招き好ましくない。

本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物は、各種用途に供されるが、通常、硬化剤と組み合わせた、熱硬化性樹脂組成物として使用される。また各種用途に適用するにあたっては、用途に応じて本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物以外の各種のエポキシ樹脂を併用することもできる。

硬化剤としては、通常、エポキシ樹脂の硬化剤として使用されている、アミン系化合物、アミド系化合物、酸無水物系化合物、フェノール系化合物、イミダゾール類、ルイス酸類等を特に制限無く使用できる。具体的には、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジメチルベンジルアミン、テトラエチレンペンタミン、ケチミン化合物、グアニジン誘導体等のアミン系化合物；ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂等のアミド系化合物；無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の酸無水物系化合物；ビスフェノール類、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）と各種アルデヒドとの重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物との重合物、フェノール類と芳香族ジメチロールとの重縮合物、又はビスメトキシメチルビフェニルとナフトール類若しくはフェノール類との縮合物等、ビフェノール類及びこれらの変性物等のフェノール系化合物；イミダゾール等のイミダゾール類；3フッ化硼素-アミン錯体等のルイ

ス酸類等が挙げられる。硬化剤の使用量は、組成物中のエポキシ基 1 当量に対して 0.2～1.5 当量が好ましく、0.3～1.2 当量が特に好ましい。また、硬化剤としては、ベンジルジメチルアミン等の 3 級アミンも使用することができるが、これらを使用する場合の使用量は、エポキシ基含有化合物に対し、通常 0.3～20%、好ましくは 0.5～10% である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物中には必要により硬化促進剤を含有させることができる。硬化促進剤としては、例えば 2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,10)ウンデセン-7 等の第 3 級アミン類、トリフェニルフォスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物、第 4 級ホスホニウム塩等が挙げられる。硬化促進剤は、組成物中のエポキシ基含有化合物 100 部に対して 0.01～15 部が必要に応じ用いられる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物において、本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物をそれ以外の他のエポキシ樹脂と併用する場合、本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物が全エポキシ基含有化合物中に占める割合は、10%以上が好ましい。使用することができる他のエポキシ樹脂としては、通常、電気・電子部品に使用されるエポキシ樹脂であれば特に制限はなく、通常フェノール性水酸基を 2 個以上有する化合物をグリシジル化して得ることができる。用いるエポキシ樹脂の具体例としては、テトラブプロモビスフェノール A、テトラブプロモビスフェノール F、ビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール F、ビスフェノール F、ビスフェノール S 若しくはビスフェノール K 等のビスフェノール類、又はビフェノール若しくはテトラメチルビフェノール等のビフェノール類、又はヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン若しくはジターシャリーブチルヒドロキノン等のヒドロキノン類、又はレゾルシノール若しくはメチルレゾルシノール等のレゾルシノール類、又はカテコール若しくはメチルカテコール等のカテコール類、又はジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン若しくはジヒドロキシジメチルナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類のグリシジル化物やフェノール類若しくはナフトール類

とアルデヒド類との縮合物、又はフェノール類若しくはナフトール類とキシリレングリコールとの縮合物又はフェノール類とイソプロペニルアセトフェノンとの縮合物又はフェノール類とジシクロペンタジエンとの反応物又はビスメトキシメチルビフェニルとナフトール類若しくはフェノール類との縮合物のグリシジル化物等が挙げられる。これらは、市販若しくは公知の方法により得ることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いても良い。

更に、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じてシリカ、アルミナ、ガラスファイバー、タルク等の充填材や離型剤、顔料、表面処理剤、粘度調整剤、可塑剤、安定剤、カップリング剤等、種々の配合剤を添加することができる。

10 また、本発明の熱硬化性樹脂組成物に有機溶剤を含有させ、ワニスとして使用することもできる。有機溶剤としては、組成物の各成分を溶解する物であれば特に限定されないが、例えばトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これら有機溶剤の溶解したワニスを、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙等の基材に含浸させ、加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して本発明の硬化物を得ることもできる。

有機溶剤は、熱硬化性樹脂組成物中における有機溶剤の占める割合が、通常10～70%、好ましくは15～65%となる量使用することができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。

20 本発明の熱硬化性樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えばエポキシ基含有化合物と硬化剤、及び任意に硬化促進剤、他の配合剤を必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合してエポキシ樹脂組成物を得ることができる。次いで、そのエポキシ樹脂組成物を溶融後注型あるいはトランスファー成型機等を用いて成型し、さらに80～200℃で2～10時間加熱することにより硬化物を得ることができる。

<実施例1～13及び比較例1>

本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例中の各物性値は以下の方法で測定した。

(1) 重量平均分子量：GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により測定。

(2) エポキシ当量：JIS K-7236に準じた方法で測定。

5 実施例 1

- γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 94.4 部、メチルイソブチルケトン 94.4 部を反応容器に仕込み、80℃に昇温した。昇温後、0.1%水酸化カリウム水溶液 21.6 部を 30 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら 80℃にて 5 時間反応させた。反応終了後、
- 10 洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物（A）67 部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は 166 g/eq、重量平均分子量は 3700 であった。本エポキシ化合物（A）の $^1\text{H-NMR}$ （ CDCl_3 溶液）からエポキシ環のメチンピーク（3.2 ppm 付近）より、エポキシ環が保持されていること、及びメト
- 15 キシ基のピーク（3.6 ppm 付近）が消失していることが確認できた。また、室温 1 ヶ月の経時でもゲル化は観察されなかった。

実施例 2

- 実施例 1 で得られたエポキシ基含有ケイ素化合物（A）7.5 部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 186 g/eq、ジャパンエポキシレジン
- 20 （株）製、エピコート 828）7.5 部、ジアミノジフェニルメタン 4.1 部を均一に混合し本発明の熱硬化性樹脂組成物を調製した。調製した組成物をアルミカップに流し込み、60℃、100℃、150℃、190℃で逐次各 4 時間加熱することによって硬化物を得た。得られた硬化物にボイド等の欠陥は認められなかった。

25 実施例 3

β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン 100 部、メチルイソブチルケトン 100 部を反応容器に仕込み、80℃に昇温した。昇温後、0.1%水酸化カリウム水溶液 21.6 部を 30 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら 80℃にて 5 時間反応させ

た。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物 (B) 72部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は179 g/e q、重量平均分子量は5600であった。本エポキシ化合物 (B) の¹H-NMR (CDCl₃溶液) からエポキシ環のメチンピーク (3.2 ppm付近) より、エポキシ環が保持されていること、及びメトキシ基のピーク (3.6 ppm付近) が消失していることが確認できた。また、室温1ヶ月の経時でもゲル化は観察されなかった。

実施例4

実施例3で得られたエポキシ基含有ケイ素化合物 (B) 7.5部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量186 g/e q、ジャパンエポキシレジン (株) 製、エピコート828) 7.5部、ジアミノジフェニルメタン4.0部を均一に混合し本発明の熱硬化性樹脂組成物を調製した。調製した組成物を実施例2と同様な方法で硬化させることにより、硬化物を得た。得られた硬化物にボイド等の欠陥は認められなかった。

15 実施例5

実施例1において、0.1%水酸化カリウム水溶液21.6部を0.1%水酸化ナトリウム水溶液10.8部に変えた以外は実施例1と同様にして本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物 (C) 67部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は169 g/e q、重量平均分子量は3100であった。本エポキシ化合物 (C) の¹H-NMR (CDCl₃溶液) からエポキシ環のメチンピーク (3.2 ppm付近) より、エポキシ環が保持されていること、及びメトキシ基のピーク (3.6 ppm付近) が消失していることが確認できた。また、室温1ヶ月の経時でもゲル化は観察されなかった。

実施例6

25 実施例5で得られたエポキシ基含有ケイ素化合物 (C) 10.0部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量186 g/e q、ジャパンエポキシレジン (株) 製、エピコート828) 5.5部、ジアミノジフェニルメタン4.4部を均一に混合し本発明の熱硬化性樹脂組成物を調製した。調製した組成物を実施例2と同様な方法で硬化させることにより、硬化物を得た。得られた硬化物にボ

イド等の欠陥は認められなかった。

実施例 7

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 8.5 部、フェニルトリメトキシシラン 7.9 部、メチルイソブチルケトン 92.9 部、を反応容器に仕込み、80℃に昇温した。昇温後、0.1%水酸化カリウム水溶液 10.8 部を 30 分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら 80℃にて 5 時間反応させた。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物 (D) 6.5 部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は 184 g/eq、重量平均分子量は 2900 であった。本エポキシ化合物 (D) の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃ 溶液) からエポキシ環のメチンピーク (3.2 ppm 付近) より、エポキシ環が保持されていること、及びメトキシ基のピーク (3.6 ppm 付近) が消失していることが確認できた。また、室温 1 ヶ月の経時でもゲル化は観察されなかった。

15 実施例 8

実施例 7 で得られたエポキシ基含有ケイ素化合物 (D) 10.0 部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 186 g/eq、ジャパンエポキシレジン (株) 製、エピコート 828) 5.5 部、ジアミノジフェニルメタン 4.2 部を均一に混合し本発明の熱硬化性樹脂組成物を調製した。調製した組成物を実施例 2 と同様な方法で硬化させることにより、硬化物を得た。得られた硬化物にボイド等の欠陥は認められなかった。

実施例 9

実施例 1 において、0.1%水酸化カリウム水溶液 21.6 部を 0.5%炭酸カリウム水溶液 11.5 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物 (E) 6.6 部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は 173 g/eq、重量平均分子量は 3200 であった。本エポキシ化合物 (E) の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃ 溶液) からエポキシ環のメチンピーク (3.2 ppm 付近) より、エポキシ環が保持されていること、及びメトキシ基のピーク (3.6 ppm 付近) が消失していることが確認できた。また、室温 1 ヶ月の経時でも

ゲル化は観察されなかった。

実施例 10

実施例 9 で得られたエポキシ基含有ケイ素化合物 (E) 10.5 部、ビスフェ
ノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 186 g/e q、ジャパンエポキシレ
5 ジン (株) 製、エピコート 828) 6.0 部、ジアミノジフェニルメタン 4.6 部
を均一に混合し本発明の熱硬化性樹脂組成物を調製した。調製した組成物を実施
例 2 と同様な方法で硬化させることにより、硬化物を得た。得られた硬化物にボ
イド等の欠陥は認められなかった。

実施例 11

10 実施例 11 において、0.1%水酸化カリウム水溶液 21.6 部を 0.5%炭酸
ナトリウム水溶液 11.5 部に変えた以外は実施例 1 と同様にして本発明のエポ
キシ基含有ケイ素化合物 (F) 67 部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は
168 g/e q、重量平均分子量は 3400 であった。本エポキシ化合物 (F)
の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶液) からエポキシ環のメチンピーク (3.2
15 p p m 付近) より、エポキシ環が保持されていること、及びメトキシ基のピーク
(3.6 p p m 付近) が消失していることが確認できた。また、室温 1 ヶ月の経
時でもゲル化は観察されなかった。

実施例 12

実施例 11 で得られたエポキシ基含有ケイ素化合物 (F) 10.6 部、ビスフ
20 エノール A 型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 186 g/e q、ジャパンエポキシレ
ジン (株) 製、エピコート 828) 6.0 部、ジアミノジフェニルメタン 4.7
部を均一に混合し本発明の熱硬化性樹脂組成物を調製した。調製した組成物を実
施例 2 と同様な方法で硬化させることにより、硬化物を得た。得られた硬化物に
ボイド等の欠陥は認められなかった。

25 実施例 13

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 33.1 部、フェニルトリメト
キシシラン 55.5 部、メチルイソブチルケトン 88.6 部を反応容器に仕込み、
80°C に昇温した。昇温後、0.1%水酸化カリウム水溶液 11.4 部を 30 分
間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、80°C にて 5 時間反応させた。反応終

了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物 (G) 60.3部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は436 g/e q、重量平均分子量は3400であった。本エポキシ化合物 (G) の¹H-NMR (CDCl₃溶液) からエポキシ環のメチンピーク (3.2 ppm付近) より、エポキシ環が保持されていること、及びメトキシ基のピーク (3.6 ppm付近) が消失していることが確認できた。また、室温1ヶ月の経時でもゲル化は観察されなかった。

実施例 14

実施例 13 で得られたエポキシ基含有ケイ素化合物 (G) 10部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量186 g/e q、ジャパンエポキシレジン (株) 製、エピコート828) 2.5部、ジアミノジフェニルメタン3.6部を均一に混合し本発明の熱硬化性樹脂組成物を調製した。調製した組成物を実施例 2 と同様な方法で硬化させることにより、硬化物を得た。得られた硬化物にボイド等の欠陥は認められなかった。

15. 実施例 15

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン41.4部、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン67.8部、メチルイソブチルケトン54.6部を反応容器に仕込み、80℃に昇温した。昇温後、0.1%水酸化カリウム水溶液14.2部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、80℃にて5時間反応させた。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物 (H) 78.2部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は177 g/e q、重量平均分子量は4200であった。本エポキシ化合物 (H) の¹H-NMR (CDCl₃溶液) からエポキシ環のメチンピーク (3.2 ppm付近) より、エポキシ環が保持されていること、及びメトキシ基のピーク (3.6 ppm付近) が消失していることが確認できた。また、室温1ヶ月の経時でもゲル化は観察されなかった。

実施例 16

実施例 15 で得られたエポキシ基含有ケイ素化合物 (H) 10部、ビスフェノ

ールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量186 g/e q、ジャパンエポキシレジン（株）製、エピコート828）5.7部、ジアミノジフェニルメタン4.3部を均一に混合し本発明の熱硬化性樹脂組成物を調製した。調製した組成物を実施例2と同様な方法で硬化させることにより、硬化物を得た。得られた硬化物にボイド等の欠陥は認められなかった。

実施例17

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン25部、フェニルトリメトキシシラン75部、メチルイソブチルケトン100部、を反応容器に仕込み、80℃に昇温した。昇温後、0.1%水酸化カリウム水溶液13.1部を30分間かけて連続的に滴下した。滴下終了後、生成するメタノールを除去しながら80℃にて5時間反応させた。反応終了後、洗浄液が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで減圧下で溶媒を除去することにより本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物（I）69部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は626 g/e q、重量平均分子量は2400であった。本エポキシ化合物（I）の¹H-NMR（CDCl₃溶液）からエポキシ環のメチンピーク（3.2 ppm付近）より、エポキシ環が保持されていること、及びメトキシ基のピーク（3.6 ppm付近）が消失していることが確認できた。また、室温1ヶ月の経時でもゲル化は観察されなかった。

比較例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量186 g/e q、ジャパンエポキシレジン（株）製、エピコート828）15部、ジアミノジフェニルメタン4.0部を均一に混合し熱硬化性樹脂組成物を調製した。調製した組成物を実施例2と同様な方法で硬化させることにより、硬化物を得た。

（耐熱性評価）

実施例2、4、6、8、10、12、14、16及び比較例1で得られた硬化物を幅4 mm、厚さ3 mm、長さ40 mmの大きさに成形し、動的粘弾性測定装置（TAインスツルメンツ社製、DMA 2980、測定条件：振幅15 μm、振動数10 Hz、昇温速度2℃/分）を用いて動的貯蔵弾性率を測定することにより耐熱性を評価した。測定結果を図1～4に示す。

図 1～4 より、比較例 1 では温度の上昇に伴い弾性率の大幅な低下が認められる。それに対し、実施例 2、4、6、8、10、12、14、16 では弾性率の低下が小さく、高温時の弾性率が高く耐熱性に優れていることが認められる。即ち、150℃を過ぎると比較例の硬化物は急激に弾性率が落ち込むが、実施例の硬化物は初期値をほぼ保っている。このことは本発明の硬化物はガラス転移点を示さず、耐熱性に優れることを意味する。

産業上の利用の可能性

本発明のエポキシ基含有ケイ素化合物を含む熱硬化性樹脂組成物を使用することにより、高温時の弾性率に関し大幅な改善が認められ、耐熱性に優れた硬化物を得ることができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物は、各種電気・電子部品絶縁材料、プリント配線板、高機能銅張積層板等の積層板、半導体封止材、FRP（繊維強化プラスチック）を始めとする各種複合材料、塗料、接着剤、コーティング剤として使用可能である。特に耐熱性に優れた硬化物を与えるため、近年、使用されている鉛フリー半田に対応可能な熱硬化性樹脂組成物として極めて有用である。

請求の範囲

1. 少なくとも一種の一般式 (1 a) ; $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中 R_{1a} はエポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物をそれ自身で、塩基性触媒の存在下に縮合させて得られる、エポキシ基含有ケイ素化合物。
2. 少なくとも一種の一般式 (1 a) ; $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中 R_{1a} は、エポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物と、少なくとも一種の一般式
10 (1 b) ; $R_{1b}Si(OR_3)_3$ (式中 R_{1b} は炭素数 10 以下のアルキル基、アリール基又は不飽和脂肪族残基を示し、 R_3 は炭素数 4 以下のアルキル基を示す) で表される置換アルコキシケイ素化合物とを、塩基性触媒の存在下に縮合させて得られる、エポキシ基含有ケイ素化合物。
3. 前記少なくとも一種の一般式 (1 a) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1a} が、グリシドキシ (C1~C3) アルキル基又はオキシラン基を持った炭素数 5~8 のシクロアルキル基で置換されたアルキル基である、請求項 1 又は 2 に記載のエポキシ基含有ケイ素化合物。
4. 前記少なくとも一種の一般式 (1 b) で表される置換アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1b} が、炭素数 6 以下のアルキル基又はアリール基である、請求項 2 に記載のエポキシ基含有ケイ素化合物。
20
5. 前記少なくとも一種の一般式 (1 a) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1a} が、グリシドキシ (C1~C3) アルキル基又はオキシラン基を持った炭素数 5~8 のシクロアルキル基で置換されたアルキル基であり、かつ前記少なくとも一種の一般式 (1 b) で表される置換アル
25 コキシケイ素化合物の各々において、 R_{1b} が、炭素数 6 以下のアルキル基又はアリール基である、請求項 2 に記載のエポキシ基含有ケイ素化合物。
6. i) 請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載のエポキシ基含有ケイ素化合物、及び ii) 硬化剤を含有する、熱硬化性樹脂組成物。
7. 上記 i) 以外のエポキシ樹脂を更に含有する、請求項 6 に記載の熱硬化性樹脂

脂組成物。

8. 硬化促進剤及び／又は有機溶剤を更に含有する、請求項6又は7に記載の熱硬化性樹脂組成物。

9. 請求項6～8のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる
5 硬化物。

10. エポキシ基含有ケイ素化合物の製造方法であって、

少なくとも一種の一般式(1a) ; $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中 R_{1a} は、エポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数4以下のアルキル基を示す) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物をそれ自身で、塩基性触媒の存在

10 下に縮合させることを含む、上記方法。

11. エポキシ基含有ケイ素化合物の製造方法であって、

少なくとも一種の一般式(1a) ; $R_{1a}Si(OR_2)_3$ (式中 R_{1a} は、エポキシ基を有する置換基を示し、 R_2 は炭素数4以下のアルキル基を示す) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物と、少なくとも一種の一般式(1

15 b) ; $R_{1b}Si(OR_3)_3$ (式中 R_{1b} は炭素数10以下のアルキル基、アリール基又は不飽和脂肪族残基を示し、 R_3 は炭素数4以下のアルキル基を示す) で表される置換アルコキシケイ素化合物とを、塩基性触媒の存在下に縮合させることを含む、上記方法。

12. 前記少なくとも一種の一般式(1a) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1a} が、グリシドキシ(C1～C3)アルキル基又はオキシラン基を持った炭素数5～8のシクロアルキル基で置換されたアルキル基である、請求項10又は11に記載の方法。

13. 前記少なくとも一種の一般式(1b) で表される置換アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1b} が、炭素数6以下のアルキル基又はアリール基である、請求項11に記載の方法。

14. 前記少なくとも一種の一般式(1a) で表されるエポキシ基含有アルコキシケイ素化合物の各々において、 R_{1a} が、グリシドキシ(C1～C3)アルキル基又はオキシラン基を持った炭素数5～8のシクロアルキル基で置換されたアルキル基であり、かつ前記少なくとも一種の一般式(1b) で表される置換アル

コキシケイ素化合物の各々において、 R_{1b} が、炭素数6以下のアルキル基又はアリール基である、請求項11記載の方法。

FIG. 1

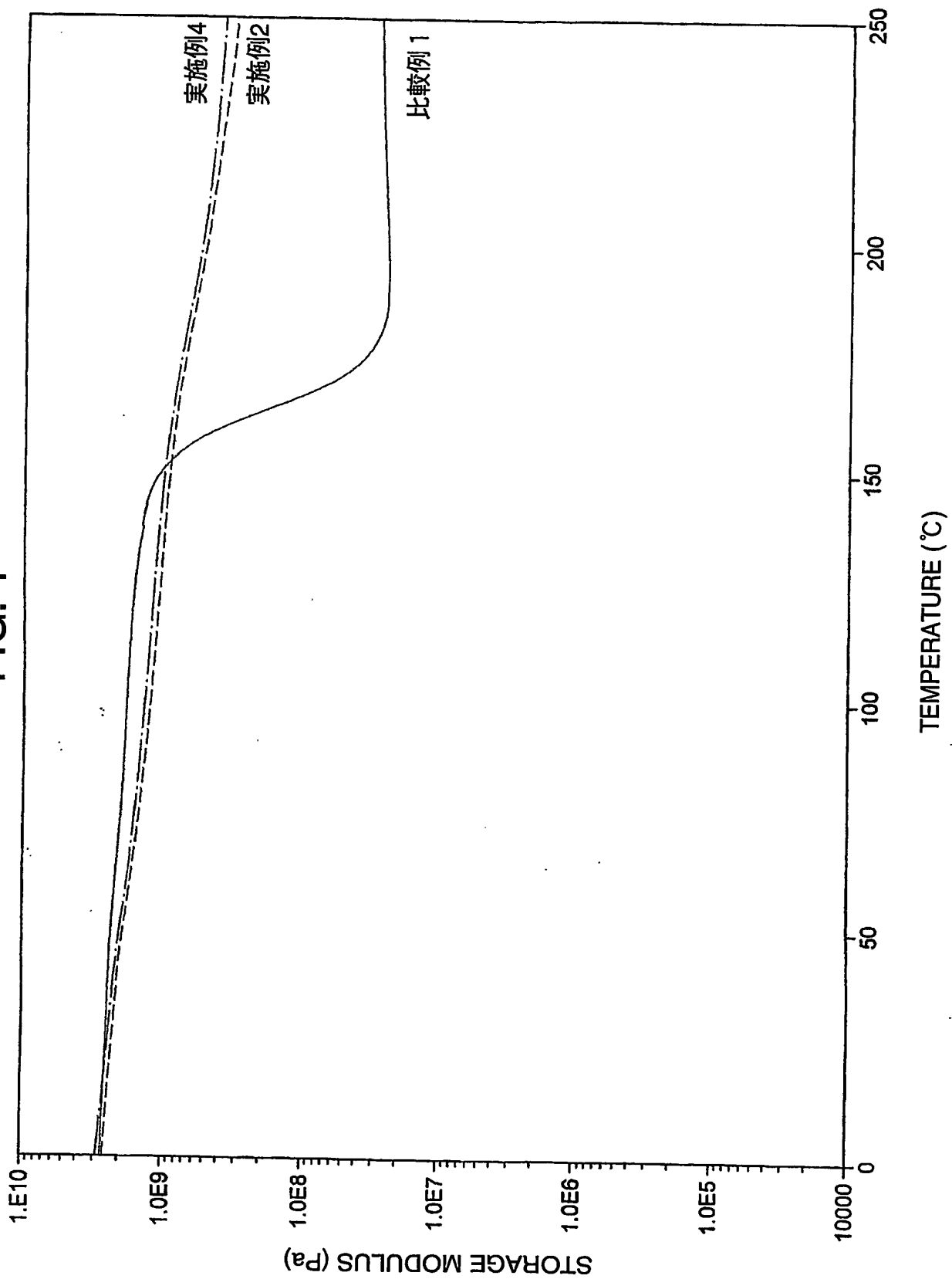


FIG. 2

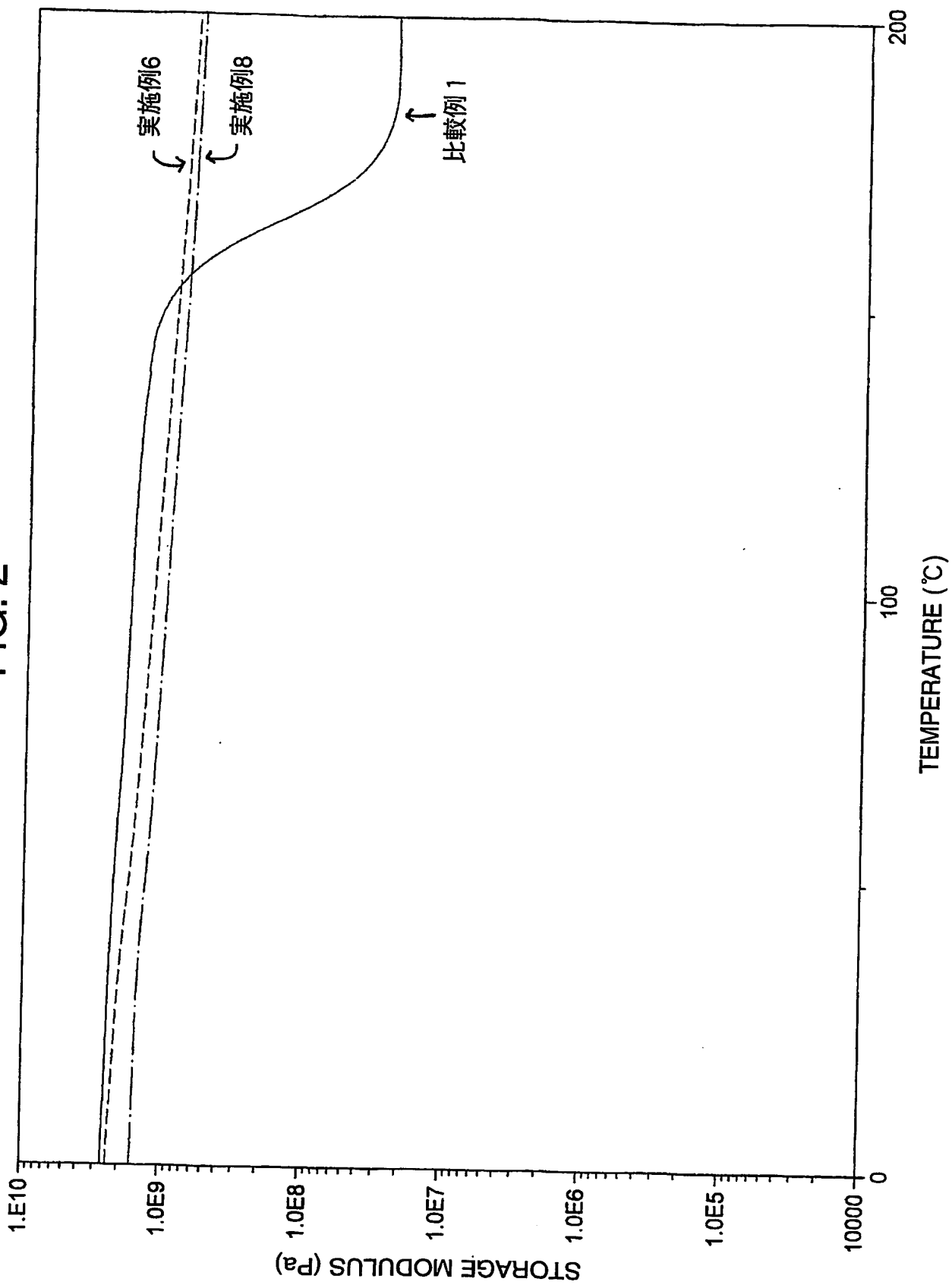


FIG. 3

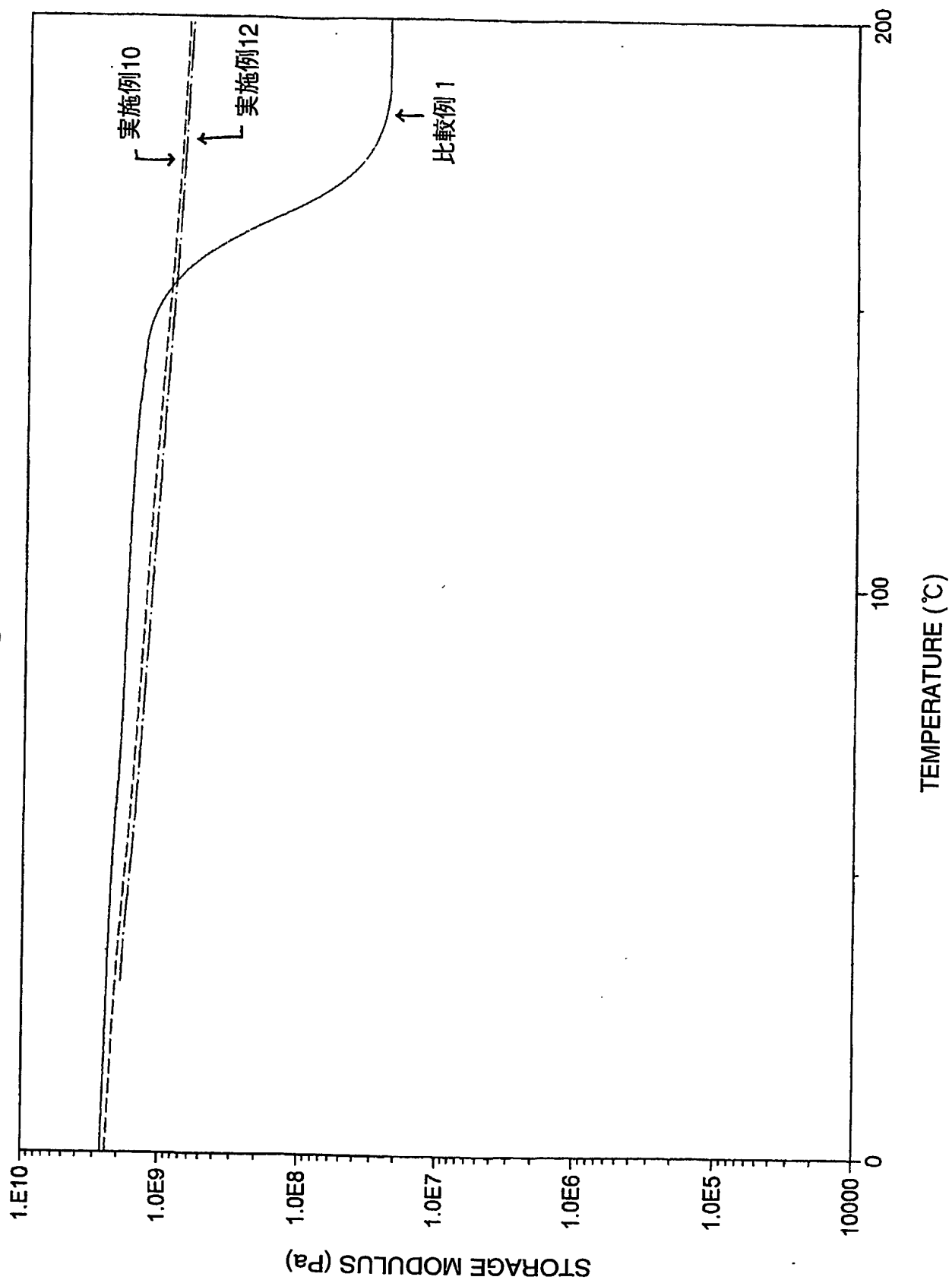
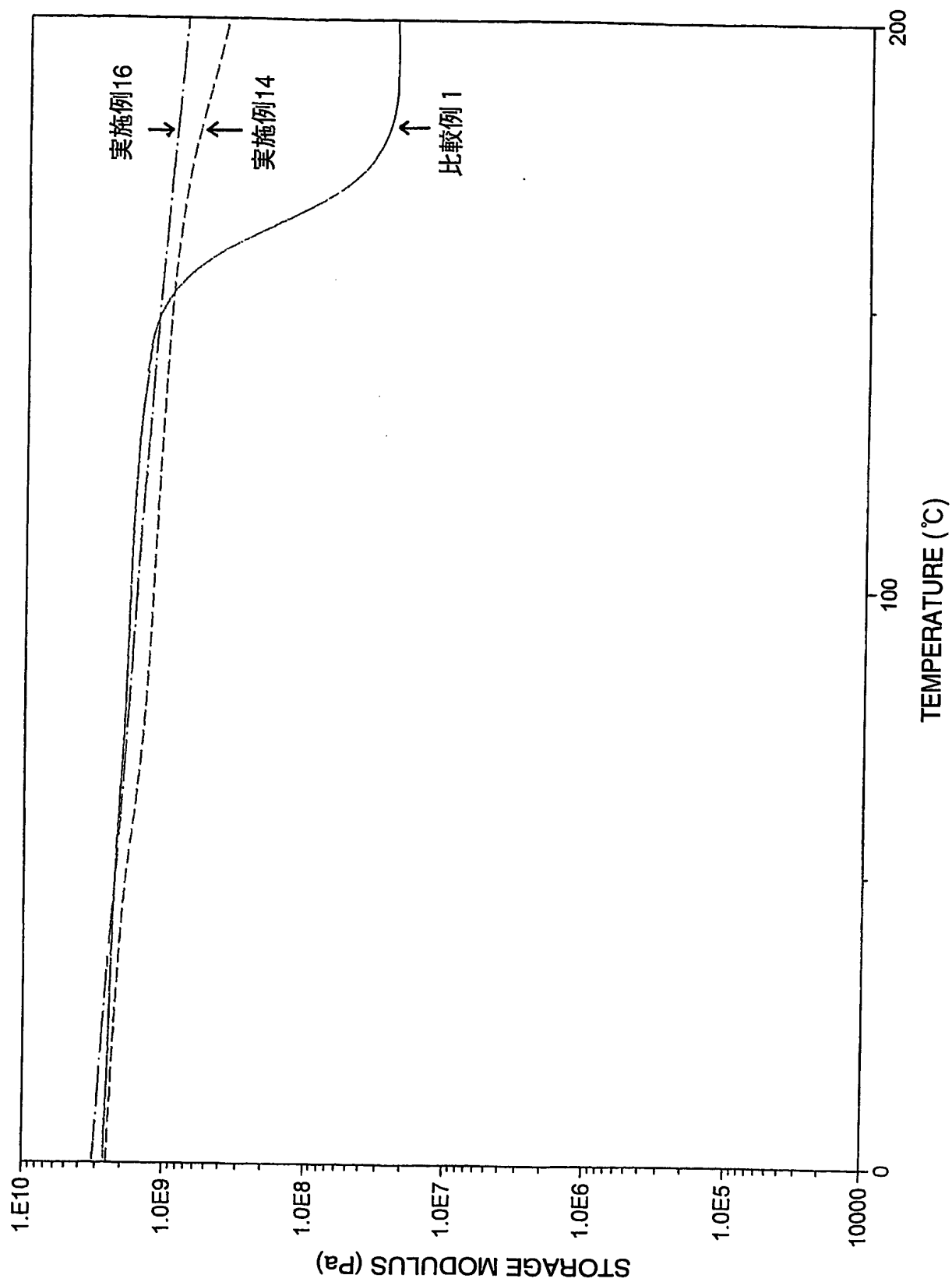


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G77/14, C08L83/06, C08G59/02, C08L63/00,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G77/00-62, C08L83/00-16, C08G59/00-72, C08L63/00-10,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-287273 A (Toray Industries, Inc.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claim 1 (in particular, 'Silane compound (B)'); Par. Nos. [0016] to [0024] (in particular [0021]); [0029], [0031]; table 1, example 1 (Family: none)	1, 3, 6-10, 12 2, 4-5, 11, 13-14
X A	JP 4-202325 A (Toray Industries, Inc.), 23 July, 1992 (23.07.92), Claim 1; page 3, upper right column, lines 2, 3; page 3, lower left column, lines 15 to 16; page 3, lower right column, lines 3 to 4; page 6, upper left column, lines 1 to 5; examples 1, 2, 11, 12 (Family: none)	1-5, 10-14 6-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2004 (29.03.04)Date of mailing of the international search report
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001395

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 3-47840 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 February, 1991 (28.02.91), Claims 1 to 2; page 3, upper right column, lines 3 to 7; page 3, lower right column, line 13 to page 4, upper left column, line 11; page 6, upper right column, lines 4 to 6; page 6, upper right column, lines 10 to 11; page 6, lower left column, lines 1 to 8 (Family: none)	2-9, 11-14 1, 10
A	JP 11-92665 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-14
A	JP 8-295736 A (Japan Energy Corp.), 12 November, 1996 (12.11.96), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-14
A	JP 6-200032 A (Dow Corning Corp.), 19 July, 1994 (19.07.94), Claims 1 to 8 & EP 590954 A2 & US 5280098 A	1-14
A	WO 02/057381 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.), 25 July, 2002 (25.07.02), Claims 1 to 10 & US 2002/0120059 A1	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 08 G 77/14, C 08 L 83/06,
C 08 G 59/02, C 08 L 63/00,

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 08 G 77/00-62, C 08 L 83/00-16,
C 08 G 59/00-72, C 08 L 63/00-10,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L
CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 6-287273 A (東レ株式会社) 1994.10.11, 請求項1 (特に「シラン化合物(B)」), 段落[0016] ~[0024] (特に[0021]), [0029], [0031], [表1] の「参考例1」 (ファミリーなし)	1, 3, 6-10, 12 2, 4-5, 11, 13-14
X A	JP 4-202325 A (東レ株式会社) 1992.07.23, 請求項1, 第3頁右上欄第2行及び第3行, 第3頁左下欄第15~16行, 第3頁右下欄第3~4行, 第6頁左上欄第1~5 行, 「実施例1」, 「実施例2」, 「実施例11」, 「実施例12」 (ファミリーなし)	1-5, 10-14 6-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 03. 2004

国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 3-47840 A (信越化学工業株式会社)	2-9, 11-14
A	1991.02.28, 請求項1~2, 第3頁右上欄第3~7行, 第3頁右下欄第13行~第4頁左上欄第11行, 第6頁右上欄第4~6行, 第6頁右上欄第10~11行, 第6頁左下欄第1~8行(ファミリーなし)	1, 10
A	J P 11-92665 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社)	1-14
A	1999.04.06, 請求項1~2(ファミリーなし)	
A	J P 8-295736 A (株式会社ジャパンエナジー)	1-14
A	1996.11.12, 請求項1~2(ファミリーなし)	
A	J P 6-200032 A (ダウ・コーニング・コーポレーション)	1-14
A	1994.07.19, 請求項1~8 &EP 590954 A2&US 5280098 A	
A	WO 02/057381 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 2002.07.25, claim 1~10 &US 2002/0120059 A1	1-14